

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

Ενέργεια Gibbs & Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Πολυτεχνείο Κρήτης

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (1/6)

Οι περισσότερες διεργασίες που μας ενδιαφέρουν στη χημεία συμβαίνουν υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Υποθέτουμε σύστημα σε **θερμική ισορροπία** με το περιβάλλον του σε θερμοκρασία T . Για μια μεταβολή στο σύστημα με μεταφορά ενέργειας προς ή από το περιβάλλον η **ανισότητα Clausius** μπορεί να γραφτεί ως:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \text{ (Ανισότητα Clausius)}$$

1^η συνθήκη - Θέρμανση υπό σταθερό όγκο ($w=0 \rightarrow dq=dU$):

$$dS \geq \frac{dU}{T} \Rightarrow TdS \geq dU. \text{ Για σταθερή } U \rightarrow dS_{U,V} \geq 0$$



Σε ένα σύστημα υπό σταθερό όγκο και σταθερή εσωτερική ενέργεια η εντροπία αυξάνεται σε μια αυθόρμητη μεταβολή.

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (2/6)

2^η συνθήκη- Θέρμανση υπό σταθερή πίεση:

- Η μεταβολή της ενθαλπίας υπό σταθερή πίεση ισούται με την ενέργεια που μεταφέρθηκε υπό μορφή θερμότητας, δηλαδή: $dH = dq_p$.
- Έτσι από την ανισότητα του Clausius ($dS \geq \frac{dq}{T}$) συμπεραίνουμε ότι:

$$TdS \geq dH$$

$$\text{Για σταθερό } H: dS_{H,p} \geq 0$$



Σε ένα σύστημα υπό σταθερή πίεση και σταθερή ενθαλπία,
η εντροπία αυξάνει σε μια αυθόρμητη μεταβολή.

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (3/6)

$$\begin{aligned} TdS &\geq dU \text{ για σταθερό } V \\ TdS &\geq dH \text{ για σταθερό } p \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} A &= U - TS \text{ (ενέργεια Helmholtz)} \\ G &= H - TS \text{ (ενέργεια Gibbs)} \end{aligned}$$

- Όταν η κατάσταση του συστήματος αλλάζει υπό σταθερή θερμοκρασία, οι παραπάνω ιδιότητες μεταβάλλονται αντίστοιχα ως:
- Συνδυάζοντας τις παραπάνω ανισότητες, προκύπτει ότι:

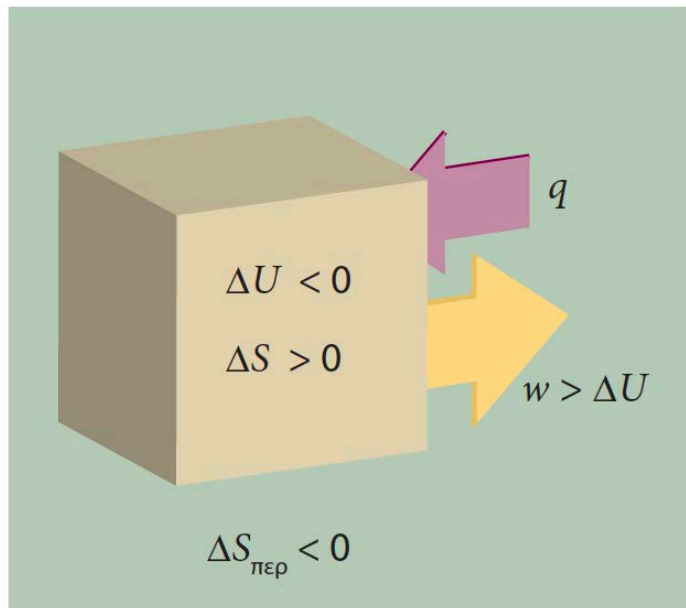
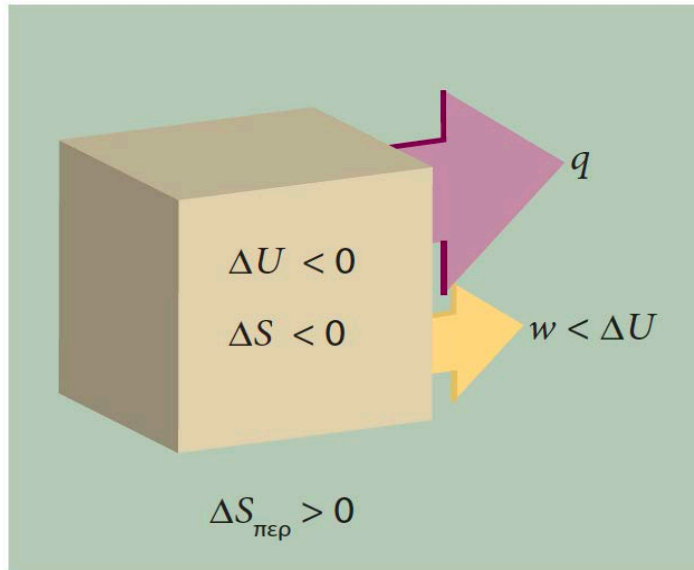
$$\begin{aligned} dA &= dU - TS \\ dG &= dH - TS \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dA_{T,V} &\leq 0 \\ dG_{T,p} &\leq 0 \end{aligned}$$

Παρατηρήσεις για την ενέργεια Helmholtz:

- Μια μεταβολή ενός συστήματος υπό **σταθερή θερμοκρασία και σταθερό όγκο** είναι αυθόρμητη αν $dA_{T,V} \leq 0$ συνοδεύεται δηλαδή από μείωση της ενέργειας Helmholtz. Η ισότητα ισχύει στην περίπτωση **ισορροπίας** (δηλαδή όταν δεν υπάρχει τάση να συμβεί ούτε ευθεία ούτε ανάστροφη διεργασία).
- Η μεταβολή της ενέργειας Helmholtz ισούται με το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από ένα σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία ($dA = dw_{\max}$). Για το λόγο αυτό το A ονομάζεται και συνάρτηση μέγιστου έργου.

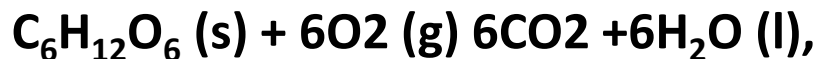
Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (4/6)



- Σε ένα μη απομονωμένο σύστημα, το έργο που εκτελείται μπορεί να διαφέρει από τη μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας.
 - Εάν η εντροπία του συστήματος ελαττώνεται, ($\Delta S < 0$), θα πρέπει η εντροπία του περιβάλλοντος να αυξάνεται ($\Delta S_{\text{περ}} > 0$), για να είναι η διεργασία αυθόρμητη.
 - Δηλαδή πρέπει να μεταφερθεί ενέργεια από το σύστημα στο περιβάλλον ως θερμότητα (q) και άρα θα εκτελεστεί λιγότερο έργο (w) σε σχέση με το ΔU .
-
- Στη διπλανή διεργασία, η εντροπία του συστήματος αυξάνεται ($\Delta S > 0$), ενώ εκείνη το περιβάλλοντος μειώνεται ($\Delta S_{\text{περ}} < 0$).
 - Μέρος της ενέργειας μεταφέρεται ως θερμότητα (q), από το περιβάλλον στο σύστημα.
 - Έτσι το έργο που εκτελείται δύναται να υπερβαίνει το ΔU .

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (5/6)

Παράδειγμα: Όταν 1 mol $C_6H_{12}O_6$ (γλυκόζης) οξειδώνεται πλήρως προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό στους 25 °C σύμφωνα με την χημική εξίσωση:



από θερμοδομετρικές μετρήσεις προκύπτουν οι τιμές $\Delta_r U = -2808 \text{ KJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S = +182,4 \text{ J mol}^{-1}$ σε 25 °C και 1 bar. Πόση από αυτή τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας μπορεί να εξαχθεί ως (α) θερμότητα υπό σταθερή πίεση, (β) έργο;

Λύση

α) Ισχύει: $\Delta H_r = \Delta_r U + \Delta n_g RT$. Επειδή, $\Delta n_g = 0$, είναι $\Delta_r H = \Delta_r U = -2808 \text{ KJ mol}^{-1}$
Συνεπώς, υπό σταθερή πίεση, η διαθέσιμη ενέργεια υπό μορφή είναι **2808 KJ mol^{-1}**

β) Επειδή $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_r A = \Delta_r U - T \Delta_r S = -2862 \text{ KJ mol}^{-1}$
Συνεπώς, η πλήρης οξείδωση **1 mol $C_6H_{12}O_6$** υπό σταθερή θερμοκρασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθούν έως **2862 KJ** έργου.

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (6/6)

Παρατηρήσεις για την ενέργεια Gibbs (ελεύθερη ενέργεια):

- Υπό σταθερή θερμοκρασία και σταθερή πίεση οι χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν αυθόρμητα προς την κατεύθυνση ελάττωσης της ενέργειας Gibbs ($dG_{T,p} \leq 0$). Η ισότητα ισχύει στην περίπτωση ισορροπίας (ούτε ευθεία ούτε αντίστροφη διεργασία).
- Πρακτικά, υπολογίζεται τη **μεταβολή της ενέργεια Gibbs** για να ελεγχθεί αν μία χημική αντίδραση είναι αυθόρμητη, υπό σταθερά T, p .
- Αν ελαττώνεται η ενέργεια Gibbs με την πρόοδο της αντίδρασης ($\Delta G < 0$) τότε η αντίδραση τείνει **αυθόρμητα στη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα**, διαφορετικά παρατηρείται η αντίστροφη αντίδραση.
- Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs, ΔG , δίνει το **μέγιστο πρόσθετο έργο** (μη εκτόνωσης) σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης ($\Delta G = dw_{\text{πρ, max}}$).
- Η τελευταία σχέση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την εκτίμηση **ηλεκτρικού έργου** που παράγεται από ηλεκτροχημικά στοιχεία και στοιχεία καυσίμων.

Πρότυπες γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs (1/3)

- Οι πρότυπες εντροπίες και ενθαλπίες αντίδρασης μπορούν να συνδυαστούν μέσω της σχέσης και να δώσουν την πρότυπη ενέργεια Gibbs αντίδρασης:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

- Η πρότυπη ενέργειες Gibbs υπολογίζεται μέσω των τιμών της πρότυπης ενέργειας Gibbs σχηματισμού $\Delta_f G^\ominus$, που είναι η $\Delta_r G^\ominus$ για το σχηματισμό μιας ένωσης από τα στοιχεία της στις καταστάσεις αναφοράς τους:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

- Παράδειγμα: Καύση μεθανίου $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta_r G^\ominus = (-394,4 + 2 (-237,1) + 50,7 + 0 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow$$
$$\Delta_r G^\ominus = -818 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Πρότυπες ενέργειες Gibbs

$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	
Διαμάντι, C(s)	+2,9
Βενζόλιο, C ₆ H ₆ (l)	+124,3
Μεθάνιο, CH ₄ (g)	-50,7
Διοξείδιο του άνθρακα, CO ₂ (g)	-394,4
Νερό, H ₂ O(l)	-237,1
Αμμωνία, NH ₃ (g)	-16,5
Χλωριούχο νάτριο, NaCl(s)	-384,1

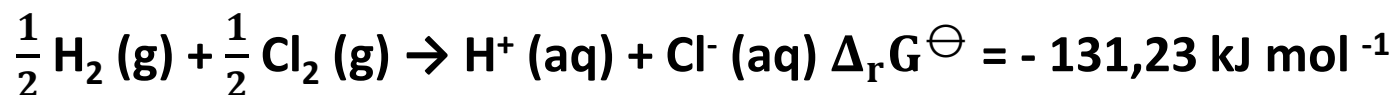
Οι πρότυπες ενέργειες σχηματισμού $\Delta_f G^\ominus$ για στοιχεία είναι μηδέν.

Πρότυπες γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs (2/3)

Για κατιόντα υδρογόνου (H^+) σε υδατικό διάλυμα, εξ ορισμού ισχύει ότι:

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} (\text{H}^+, \text{aq} = 0)$$

- Παράδειγμα: Για την αντίδραση:



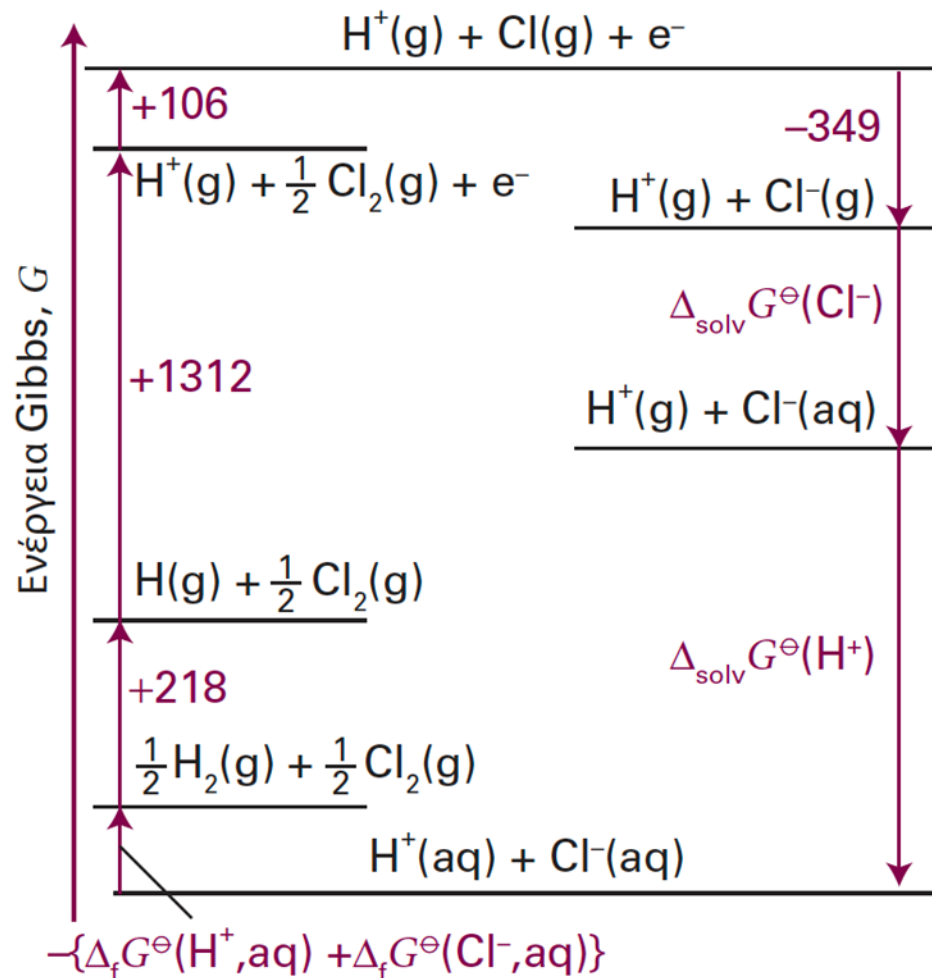
Η τιμή $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}$ να γραφεί συναρτήσει των πρότυπων ενεργειών Gibbs σχηματισμού:

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \Delta_{\text{f}}G^{\ominus} (\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_{\text{f}}G^{\ominus} (\text{Cl}^-, \text{aq})$$

- όπου οι ενέργειες Gibbs των στοιχείων στα αριστερά της χημικής εξίσωσης είναι εξ ορισμού μηδέν. Ομοίως και η ενέργεια Gibbs του H^+, aq
- οπότε: $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \Delta_{\text{f}}G^{\ominus} (\text{Cl}^-, \text{aq}) = - 131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$

Πρότυπες γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs (3/3)

- Θερμοδυναμικός κύκλος για τη μελέτη των ενεργειών Gibbs ενυδάτωσης και σχηματισμού ιόντων χλωρίου σε υδατικό διάλυμα.
- Το άθροισμα των μεταβολών των ενεργειών Gibbs ισούται με μηδέν επειδή η G είναι καταστατική συνάρτηση.



Συνδυάζοντας τον πρώτο και τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο (1/4)

- Οι νόμοι της θερμοδυναμικής, ο πρώτος και ο δεύτερος σχετίζονται με τη συμπεριφορά της μακροσκοπικής ύλης και ο συνδυασμός τους αποτελεί ισχυρό εργαλείο επίλυσης προβλημάτων με εφαρμογή θερμοδυναμικής.

$$du = dq + dw \text{ (πρώτος νόμος)}$$

- Για αντιστρεπτή μεταβολή σε ένα κλειστό σύστημα σταθερής κατάστασης, και απουσία πρόσθετου έργου ισχύει ότι:

$$dw_{αντ} = -pdV$$

- Από ορισμό της ενθαλπίας ισχύει ότι:

$$dq_{αντ} = TdS$$

- Αντικαθιστώντας στον πρώτο νόμο προκύπτει ότι:

$$dU = TdS - pdV$$

Επειδή το dU είναι τέλειο διαφορικό, εφαρμόζεται για οποιαδήποτε μεταβολή (αντιστρεπτή ή μη αντιστρεπτή) σε κλειστό σύστημα που δεν εκτελεί πρόσθετο έργο.

Συνδυάζοντας τον πρώτο και τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο (2/4)

$$G = H - TS$$

Ενέργεια Gibbs

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

Απειροστή μεταβολή Gibbs

$$H = U + pV$$

Ενθαλπία

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

Απειροστή μεταβολή ενθαλπίας



Θεμελιώδης εξίσωση

(για κλειστό σύστημα απουσία έργου μη εκτόνωσης)

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$



$$dG = Vdp - SdT$$



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι ανάλογη των μεταβολών της πίεσης και της θερμοκρασίας, δηλαδή ποσοτήτων που μπορούν εύκολα να ελεγχθούν πειραματικά.

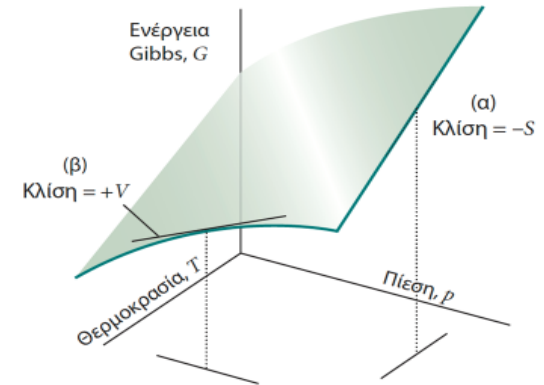
Συνδυάζοντας τον πρώτο και τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο (3/4)

Σταθερή p

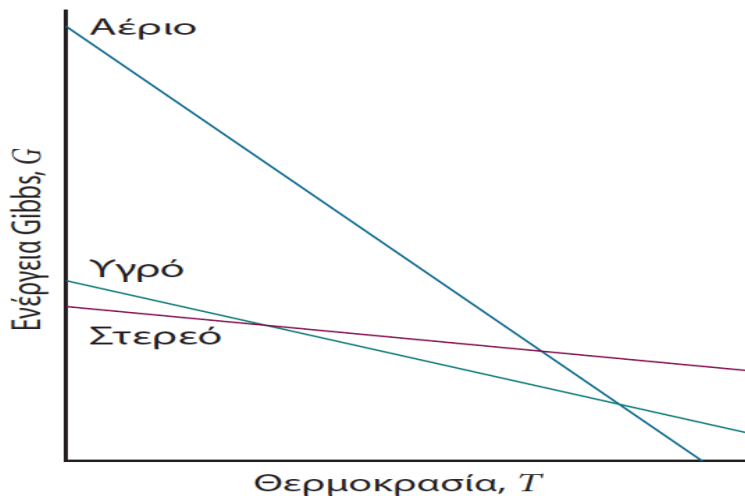
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Σταθερή T

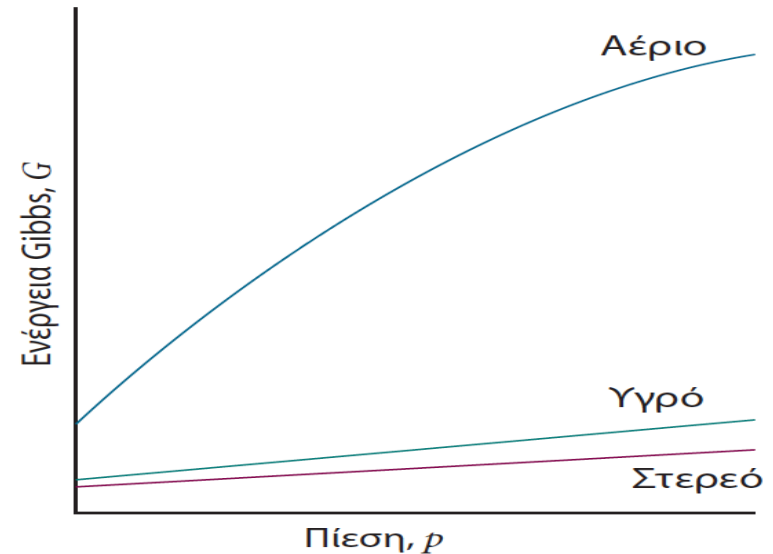
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs με τη
θερμοκρασία, T , καθορίζεται από την εντροπία, S .



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs με την πίεση, p ,
καθορίζεται από τον όγκο του δείγματος, V .



Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με τη θερμοκρασία και την πίεση (1/2)

Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με τη θερμοκρασία

Εξίσωση Gibbs- Helmholtz

$$\left(\frac{\partial \Delta G/T}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

- Εφαρμογή σε μεταβολές, περιλαμβανομένων, μεταβολών φυσικής κατάστασης και χημικών αντιδράσεων υπό σταθερή πίεση.

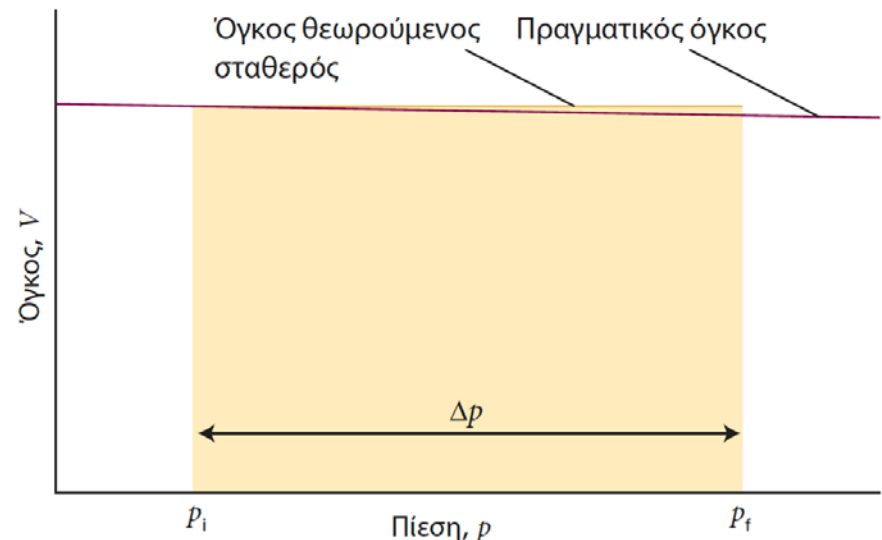
Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με την πίεση

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

(για γραμμομοριακές ποσότητες)

Γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (ασυμπίεστη ουσία)

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m$$



Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με τη θερμοκρασία και την πίεση (2/2)

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m$$

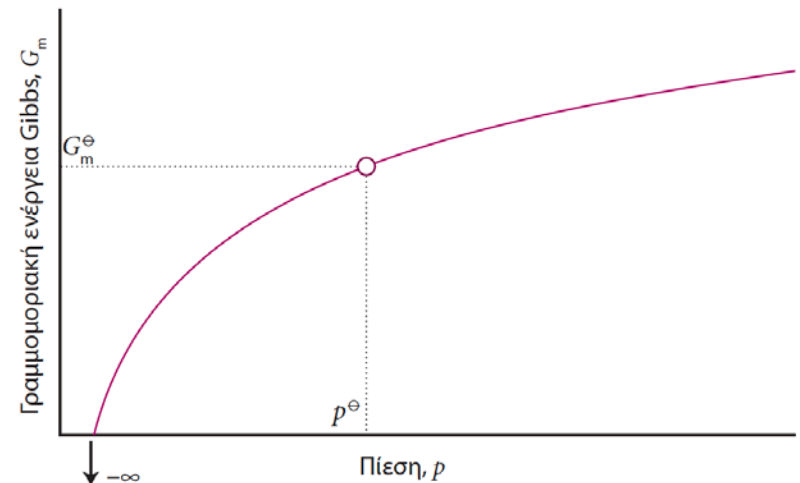
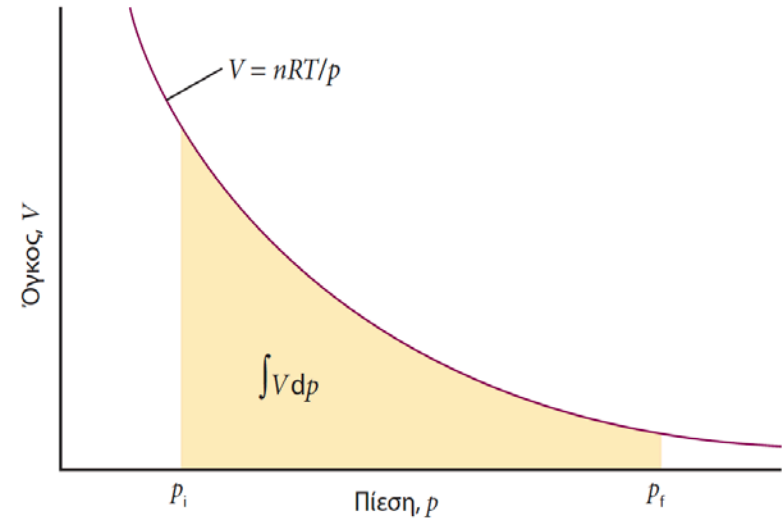
- Για τέλειο αέριο $V_m = RT/p$, έτσι προκύπτει:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

- Αν θέσουμε όπου $p_i = p^\ominus$ (η πρότυπη πίεση, 1 bar), τότε η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs ενός τέλειου αερίου ισούται με:

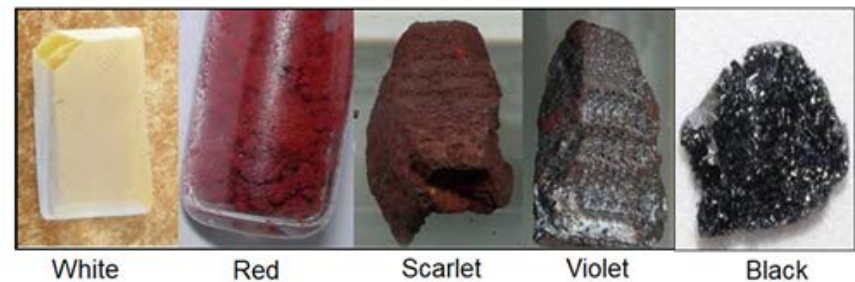
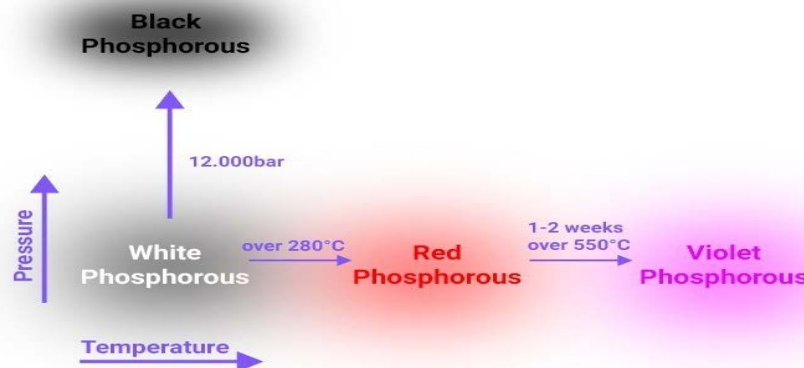
$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

- Σε σταθερή T , η $G_m(p)$ είναι ανάλογη του $\ln p$ και η πρότυπη κατάσταση επιτυγχάνεται σε $p^\ominus$.



Σταθερότητα των φάσεων (1/3)

- Η εξάτμιση, η τήξη και η μετατροπή του γραφίτη σε διαμάντι αποτελούν συνηθισμένα παραδείγματα **αλλαγών φάσης** χωρίς μεταβολή της χημικής σύστασης.
- Τα συστήματα έχουν την τάση να ελαχιστοποιούν την ενέργεια Gibbs (υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση).
- Τα **διαγράμματα φάσεων** συνοψίζουν τη συμπεριφορά των καθαρών ουσιών υπό διαφορετικές συνθήκες, και καθορίζουν ποια φάση (ή φάσεις) είναι πιο σταθερή(ές) σε μία συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία.



Σταθερότητα των φάσεων (2/3)

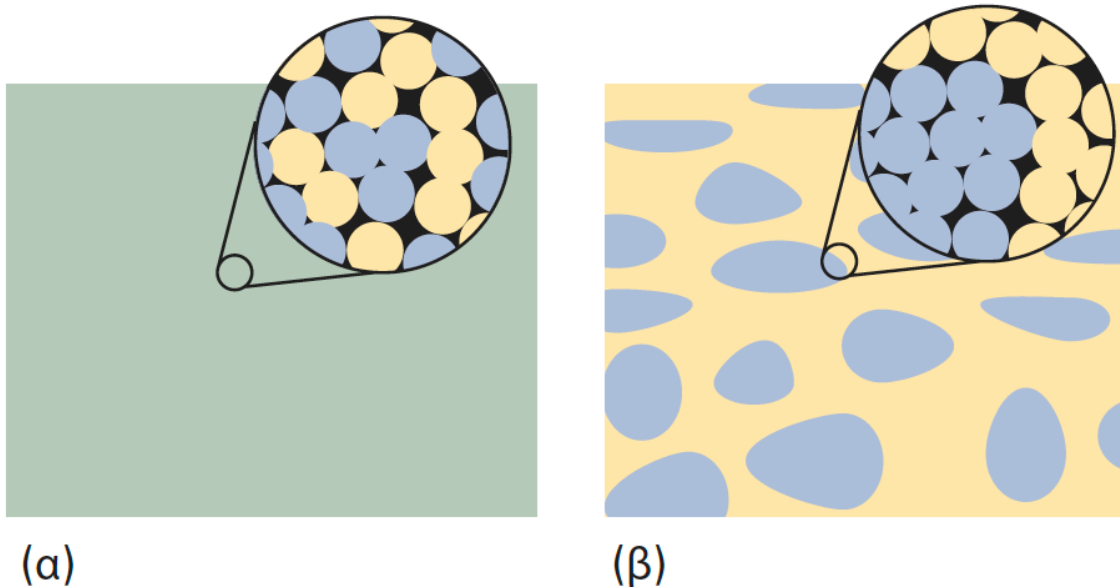
- **Ορισμός φάσης:** Μια μορφή της ύλης που είναι ομοιόμορφη σε χημική σύσταση και φυσική κατάσταση.
- Ο αριθμός των φάσεων σε ένα σύστημα συμβολίζεται με **P**.
- Ένα αέριο, ένα μείγμα αερίων, δύο πλήρως αναμείξιμα υγρά, ένα διάλυμα στερεού σε υγρό (π.χ. διάλυμα NaCl σε νερό) και ο πάγος είναι συστήματα μιας φάσης (**P=1**).
- Ένα μείγμα πάγου και νερού είναι σύστημα δύο φάσεων (**P=2**).
- Ένα σύστημα στο οποίο το ανθρακικό ασβέστιο υπόκειται σε θερμική διάσπαση αποτελείται από δυο στερεές φάσεις και μια αέρια (**P=3**).



(δύο στερεές φάσεις και μία αέρια)

Σταθερότητα των φάσεων (3/3)

- Ένα **αιώρημα** είναι ομοιόμορφο σε μακροσκοπική κλίμακα αλλά όχι μικροσκοπική ($P=2$), διότι αποτελείται από κόκκους μιας ουσίας εντός της άλλης.



Η διαφορά μεταξύ (α) ενός διαλύματος μίας φάσης, στο οποίο η σύσταση είναι ομοιόμορφη σε μοριακή κλίμακα, και (β) ενός αιωρήματος, στο οποίο μικροσκοπικές περιοχές ενός συστατικού είναι ενσωματωμένες στο δεύτερο συστατικό.

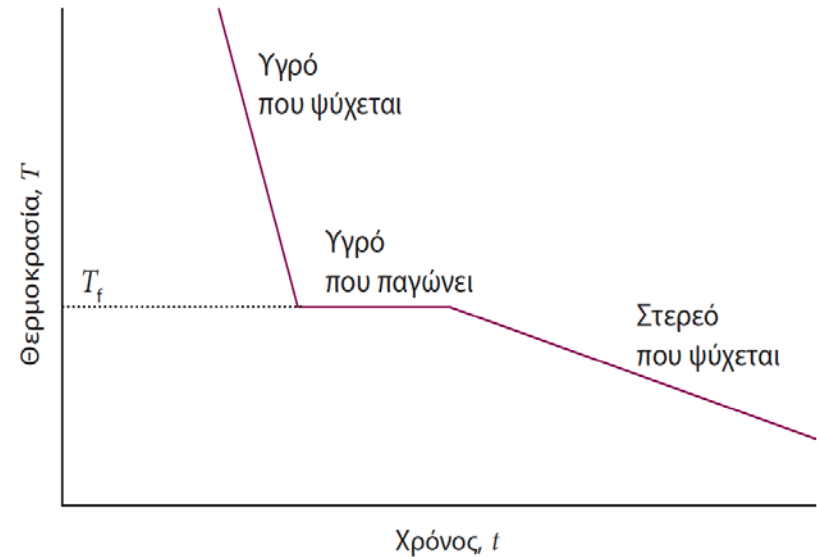
Μεταπτώσεις φάσεων (1/2)

- Η **μετάπτωση φάσης** είναι η **αυθόρμητη** μετατροπή μιας φάσης σε μια άλλη, και συμβαίνει σε μια χαρακτηριστική **θερμοκρασία μετάπτωσης (T_{trs})**, για δεδομένη πίεση.
- **Αυθόρμητη μετατροπή** συνεπάγεται **ελάττωση της ενέργειας Gibbs**. Παράδειγμα: Σε πίεση 1 atm, ο πάγος είναι η πιο σταθερή φάση του νερού για $T < 0^\circ\text{C}$, ενώ για $T > 0^\circ\text{C}$, το υγρό νερό είναι η πιο σταθερή φάση → Σε $T < 0^\circ\text{C}$, η ενέργεια Gibbs μειώνεται καθώς το υγρό νερό μετατρέπεται σε πάγο, ενώ σε $T > 0^\circ\text{C}$, ενέργεια Gibbs μειώνεται καθώς ο πάγος μετατρέπεται σε υγρό νερό.
- Η θερμοκρασία μετάπτωσης μπορεί να προσδιοριστεί με **θερμική ανάλυση** που βασίζεται στην σε έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας κατά την αλλαγή φάσης. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν: διαφορική θερμιδομετρία, περίθλαση ακτίνων Χ, κ.ά.)

Για δεδομένη πίεση, **θερμοκρασία μετάπτωσης T_{trs}** είναι η θερμοκρασία στην οποία οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία και η ενέργεια Gibbs του συστήματος ελαχιστοποιείται

Μεταπτώσεις φάσεων (2/2)

- Μια αυθόρμητη μετάπτωση φάσης (ελάττωση ενέργειας Gibbs) μπορεί να προχωρά τόσο αργά ώστε στην πράξη να **μην είναι σημαντική**
- Παράδειγμα: η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (**Gm**) για το **γραφίτη** είναι **μικρότερη** από ότι για το **διαμάντι** (σε συνήθεις θερμοκρασίες και πιέσεις). Υπάρχει λοιπόν θερμοδυναμική τάση μετατροπής του διαμαντιού σε γραφίτη.
- Για να συμβεί όμως αυτό θα πρέπει να προκύψει αλλαγή της θέσης των ατόμων άνθρακα που είναι απείρως αργή διαδικασία σε ένα στερεό.
- Συνεπώς, το στερεό βρίσκεται σε μια **μετασταθή φάση** κατά την οποία η μετάπτωση δεν είναι πρακτικά δυνατή από κινητικής απόψεως των μορίων.



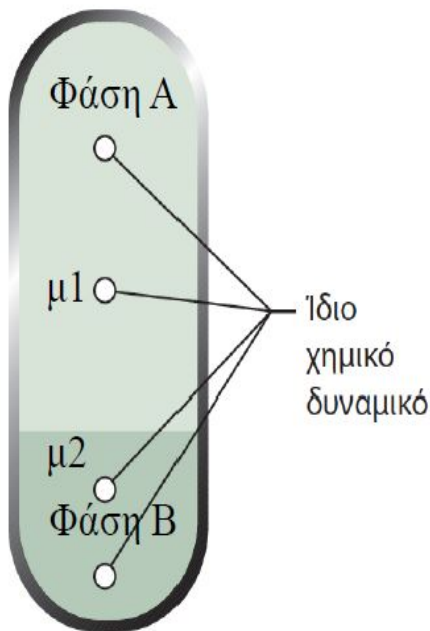
Καμπύλη ψύξης υγρού υπό σταθερή πίεση



Θερμοδυναμικά κριτήρια για τη σταθερότητα των φάσεων

- **Χημικό δυναμικό (μ)** μιας ουσίας είναι η γραμμομοριακή της ενέργεια Gibbs (G_m) και είναι ένα μέτρο του δυναμικού (της τάσης) της ουσίας σε ένα σύστημα να υποστεί μεταβολή.
- **Κριτήριο ισορροπίας φάσεων:** Στην ισορροπία, το χημικό δυναμικό μ μιας ουσίας είναι το ίδιο σε όλη την έκταση του δείγματος, ανεξάρτητα του πόσες φάσεις υπάρχουν.

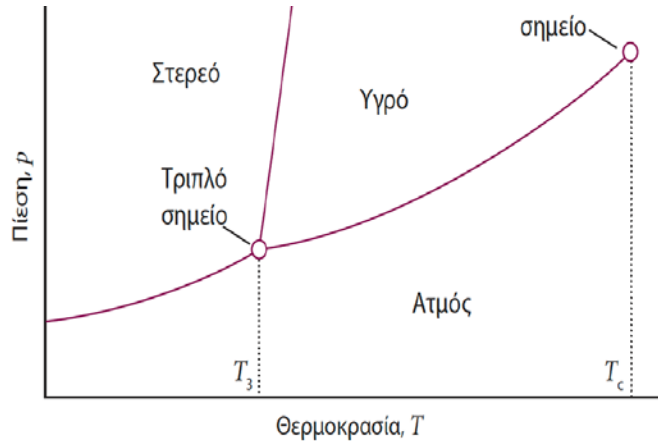
Απόδειξη:



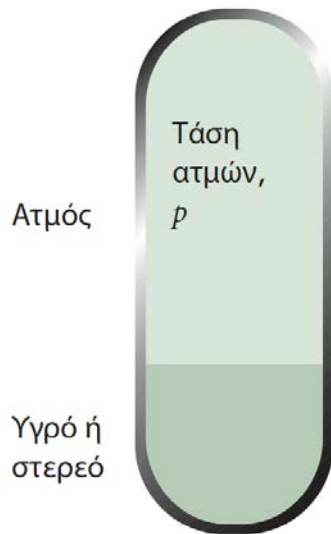
- Υποθέτουμε πως το χημικό δυναμικό μιας ουσίας είναι μ_1 σε μια θέση και μ_2 σε μια άλλη.
- Σε μεταφορά απειροστής ποσότητας της ουσίας dn από τη μία θέση στην άλλη, η ενέργεια Gibbs του συστήματος μεταβάλλεται κατά $-\mu_1 dn$ στη θέση 1 και κατά $+\mu_2 dn$ στη θέση 2.
- Η ολική μεταβολή θα είναι τότε $dG = (\mu_2 - \mu_1) dn$, το οποίο σημαίνει πως αν $\mu_2 < \mu_1$, $dG < 0$ και άρα η μεταβολή συμβαίνει αυθόρμητα.
- Αν $\mu_1 = \mu_2$ παντού στο δείγμα, τότε δεν υπάρχει μεταβολή του G , και άρα το σύστημα είναι σε ισορροπία.

Οριακές γραμμές φάσεων

Διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας



- Δείχνει τις περιοχές της πίεσης, p , και της θερμοκρασίας, T , στις οποίες οι διάφορες φάσεις της ουσίας είναι θερμοδυναμικά σταθερές.
- Οι γραμμές που διαχωρίζουν τις περιοχές ονομάζονται **οριακές γραμμές φάσεων** (ή **καμπύλες συνύπαρξης**).



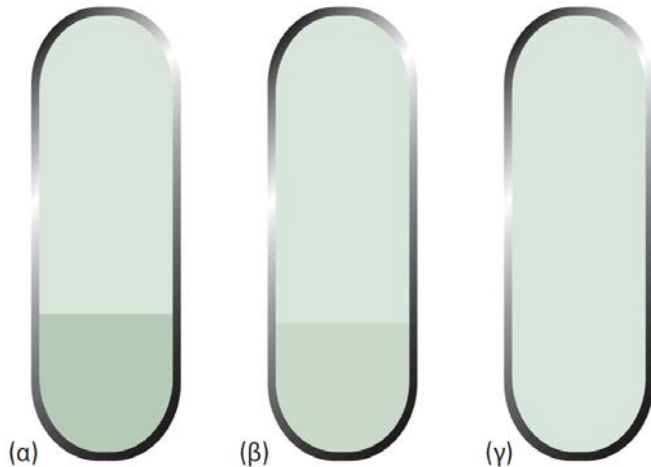
- Η πίεση των ατμών της ουσίας όταν αυτοί βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό ονομάζεται **τάση ατμών** του υγρού.
- Η οριακή γραμμή **υγρού-ατμού** δείχνει τη μεταβολή της τάσης ατμών με τη θερμοκρασία.
- Η οριακή γραμμή **στερεού-ατμού** δείχνει τη μεταβολή της τάσης ατμών εξάχνωσης (ή τάσης ατμών στερεής φάσης) με τη θερμοκρασία.

Η τάση ατμών μιας ουσίας αυξάνει με τη θερμοκρασία.

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης (1/3)

- **Βρασμός** ονομάζεται η κατάσταση ελεύθερης εξάτμισης σε όλη την έκταση του υγρού. Η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού γίνει ίδια με την εξωτερική πίεση ονομάζεται **θερμοκρασία βρασμού** στην πίεση αυτή.
- Όταν η εξωτερική πίεση είναι 1atm, η θερμοκρασία βρασμού ονομάζεται **κανονικό σημείο βρασμού, T_b** .
- Όταν η εξωτερική πίεση είναι 1bar (πρότυπη), η θερμοκρασία βρασμού ονομάζεται **πρότυπο σημείο βρασμού**, το οποίο είναι ελαφρώς χαμηλότερο από το **κανονικό σημείο βρασμού**.
- Αν ένα υγρό θερμανθεί σε κλειστό δοχείο με ανένδοτα τοιχώματα, **δεν συμβαίνει βρασμός**. Η τάση ατμών συνεχώς αυξάνεται μαζί με την πυκνότητά τους καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει ενώ, η πυκνότητα του υγρού ελαττώνεται.
- Σε κάποιο σημείο, η πυκνότητα του ατμού γίνεται ίση με την πυκνότητα του εναπομείναντος υγρού με αποτέλεσμα την εξαφάνιση της διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ των 2 φάσεων. Η θερμοκρασία που η διεπιφάνεια εξαφανίζεται ονομάζεται **κρίσιμη θερμοκρασία, T_c** .

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης (2/3)

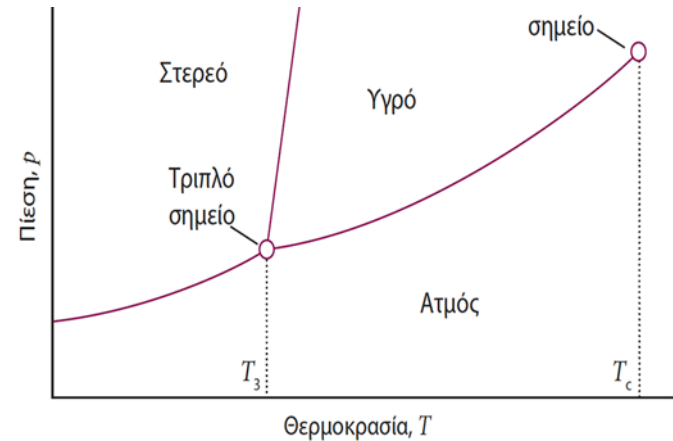


- α) Υγρό σε ισορροπία με τους ατμούς του.
- β) Όταν ένα υγρό θερμαίνεται σε ένα σφραγισμένο δοχείο, η πυκνότητα της αέριας φάσης αυξάνει και εκείνη της υγρής ελαττώνεται ελαφρώς.
- γ) Περαιτέρω θέρμανση έχει ως αποτέλεσμα να εξαφανιστεί η διεπιφάνεια μεταξύ των ρευστών. Η εξαφάνιση αυτή συμβαίνει στη κρίσιμη θερμοκρασία.

- Η τάση ατμών στην κρίσιμη θερμοκρασία ονομάζεται **κρίσιμη πίεση p_c** .
- Στην κρίσιμη θερμοκρασία και πάνω από υπάρχει μία μόνο ομοιόμορφη φάση που πληρώνει το δοχείο που ονομάζεται **υπερκρίσιμο ρευστό**.

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης (3/3)

- **Θερμοκρασία τήξης:** Η θερμοκρασία στην οποία, υπό συγκεκριμένη πίεση, συνυπάρχουν σε ισορροπία η υγρή και η στερεή φάση της ουσίας.
- Μια ουσία τήκεται (λιώνει) ακριβώς στην δια θερμοκρασία στην οποία πήζει (παγώνει), συνεπώς η θερμοκρασία τήξης είναι ίδια με τη θερμοκρασία πήξης.
- Η θερμοκρασία πήξης για πίεση 1 atm ονομάζεται **κανονικό σημείο πήξης T_f** , ενώ η θερμοκρασία πήξης για πίεση 1 bar ονομάζεται **πρότυπο σημείο πήξης**.
- Στο τριπλό σημείο συνυπάρχουν ταυτόχρονα σε ισορροπία και οι τρεις διαφορετικές φάσεις μιας ουσίας.
- Η θερμοκρασία στο τριπλό σημείο συμβολίζεται με T_3 .
- Για το νερό, $T_3 = 273,16 \text{ K}$ για πίεση 611 Pa . Δεν υπάρχει άλλος συνδυασμός θερμοκρασίας και πίεσης όπου συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις σε ισορροπία.



Ο κανόνας των φάσεων

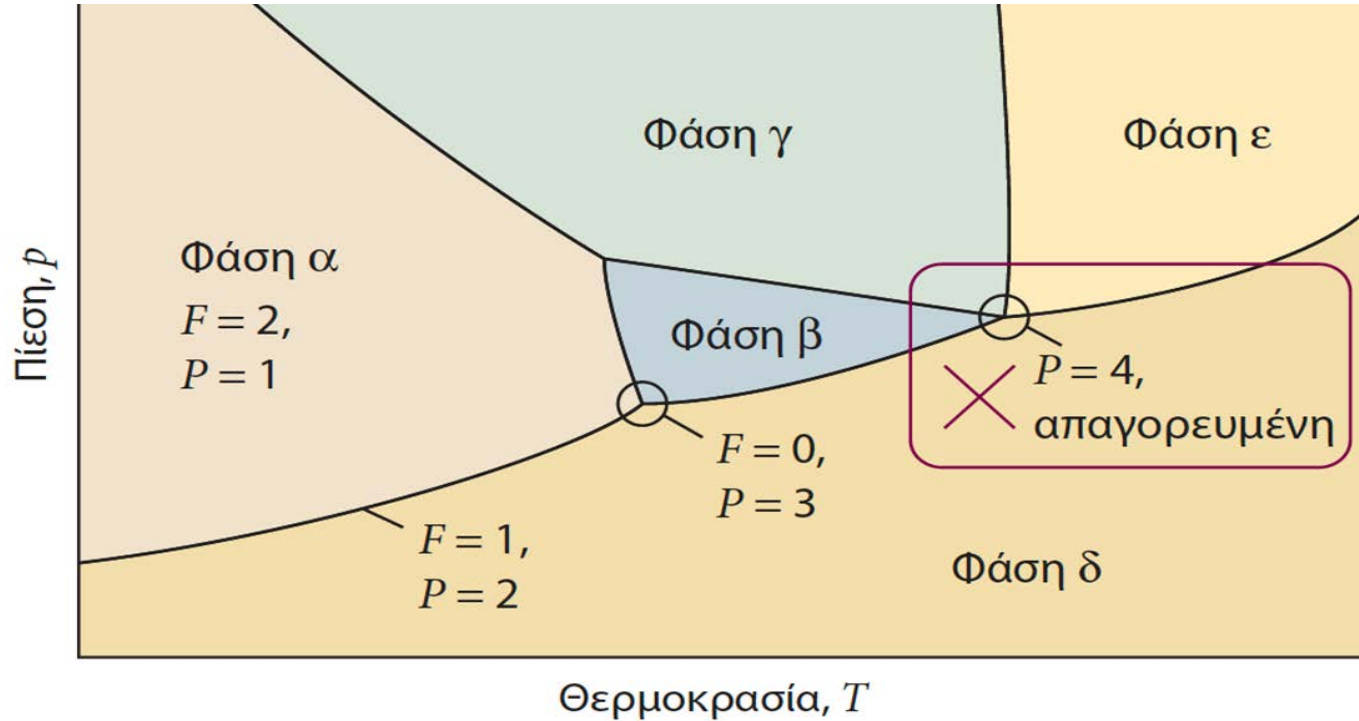
- Αν η μεταβλητότητα είναι F , ο αριθμός των συστατικών C , και ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία P , τότε για οποιοδήποτε σύστημα, ισχύει ότι:

$$F = C - P + 2$$

- Η μεταβλητότητα F (αριθμός βαθμών ελευθερίας) είναι ο αριθμός των εντατικών μεταβλητών που μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα, χωρίς να επηρεάζεται η ισορροπία.
- Σε ένα σύστημα με $C=1$ & $P=1$, η πίεση και η θερμοκρασία μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα χωρίς να αλλάζει ο αριθμός των φάσεων, συνεπώς $F = 2$. Ένα τέτοιο σύστημα είναι **διμετάβλητο** ή έχει δυο βαθμούς ελευθερίας (σε διάγραμμα p,T αναπαρίσταται από μια επιφάνεια).
- Σε ένα σύστημα με $C=1$ & $P=2$ (π.χ. ένα υγρό και οι ατμοί του σε ισορροπία), η πίεση (ή η θερμοκρασία) μπορεί να μεταβληθεί αλλά για να διατηρηθεί ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία θα πρέπει να μεταβληθεί και η θερμοκρασία (ή η πίεση). Δηλαδή, $F=1$ (σε διάγραμμα p,T αναπαρίσταται από μια γραμμή).
- Όταν τρεις φάσεις είναι σε ισορροπία τότε $F=0$ και το σύστημα είναι αμετάβλητο. Δεν έχει κανένα βαθμό ελευθερίας (σε διάγραμμα p,T αναπαρίσταται από ένα σημείο).

Διαγράμματα φάσεων (1/5)

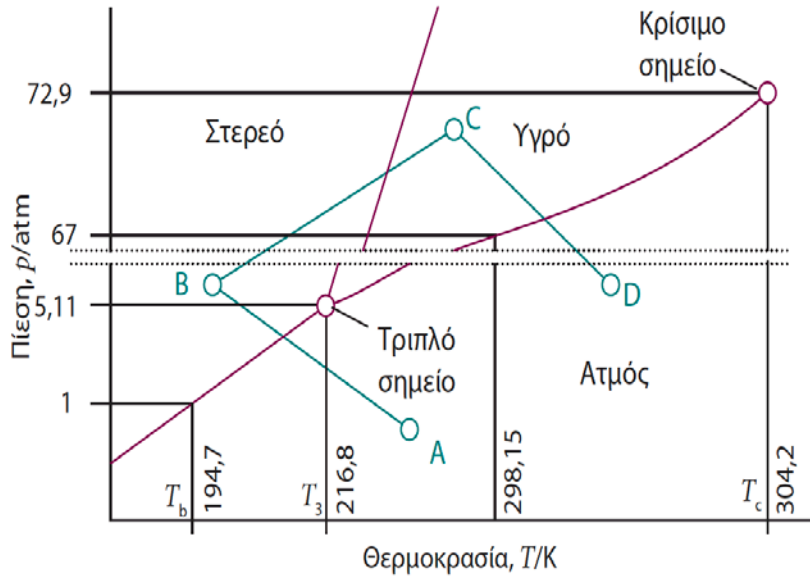
Οι τυπικές περιοχές ενός διαγράμματος φάσεων ενός συστατικού



Οι γραμμές αναπαριστούν συνθήκες υπό τις οποίες οι δύο γειτονικές φάσεις είναι σε ισορροπία. Ένα σημείο αναπαριστά το μοναδικό σύνολο συνθηκών υπό τις οποίες συνυπάρχουν τρεις φάσεις σε ισορροπία. Τέσσερις φάσεις δεν μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία όταν υπάρχει μόνο ένα συστατικό.

Διαγράμματα φάσεων (2/5)

Διάγραμμα φάσεων διοξειδίου του άνθρακα, CO_2



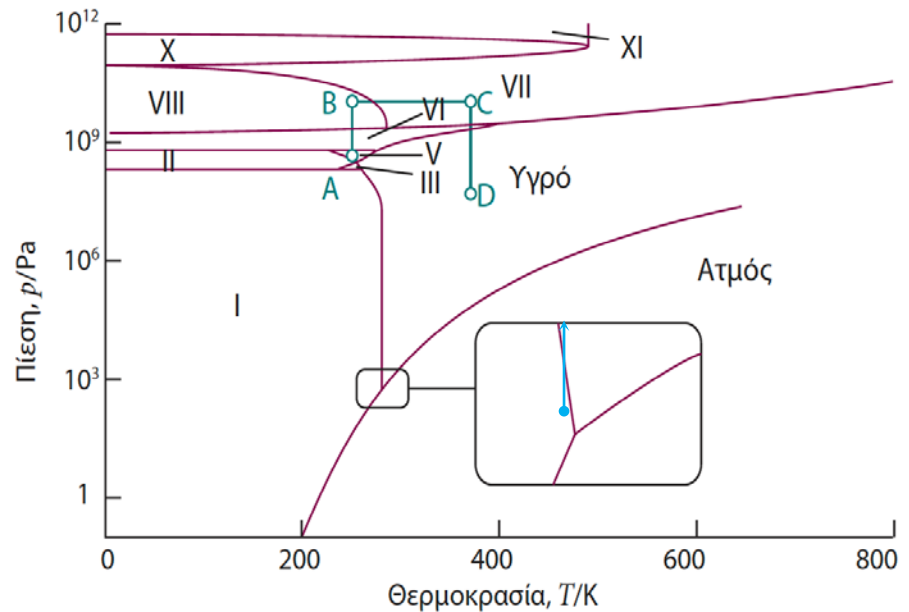
- Η θετική κλίση της οριακής γραμμής στερεού-υγρού δείχνει ότι η θερμοκρασία τήξης του στερεού CO_2 ανεβαίνει καθώς αυξάνεται η πίεση.

- Το στερεό CO_2 εξαχνώνεται, όταν αφήνεται εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα (εξ ου και η ονομασία «ξηρός πάγος»).
- Οι φιάλες CO_2 γενικά περιέχουν υγρό και συμπιεσμένο αέριο. Αυτό σημαίνει ότι στους 25°C η πίεση είναι 67 atm εφόσον το αέριο και το υγρό συνυπάρχουν σε ισορροπία.
- Όταν ανοιχτεί η βαλβίδα της φιάλης το εξερχόμενο CO_2 ψήχεται (φαινόμενο Joule-Thomson). Καθώς η εξωτερική πίεση είναι 1 atm το αέριο συμπυκνώνεται προς ένα στερεό που μοιάζει με νιφάδες χιονιού.

Διαγράμματα φάσεων (3/5)

Διάγραμμα φάσεων νερού

- Η οριακή γραμμή υγρού-ατμού συνοψίζει το πως μεταβάλλεται η τάση ατμών του υγρού νερού με τη θερμοκρασία, ενώ παράλληλα δείχνει τη θερμοκρασία βρασμού σε κάθε πίεση.
- Η οριακή γραμμή στερεού-υγρού δείχνει το πώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία τήξης με την πίεση. Η πολύ απότομη κλίση της υποδηλώνει ότι απαιτούνται τεράστιες πιέσεις για να μεταβληθεί σημαντικά η θερμοκρασία τήξης.
- Η αρνητική κλίση της γραμμής δηλώνει ότι η θερμοκρασία τήξης μειώνεται με την αύξηση της πίεσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι ιδιαίτερη σε σχέση πολλές άλλες ουσίες. Και οφείλεται στην ελάττωση του όγκου κατά την τήξη.



Διαγράμματα φάσεων (4/5)



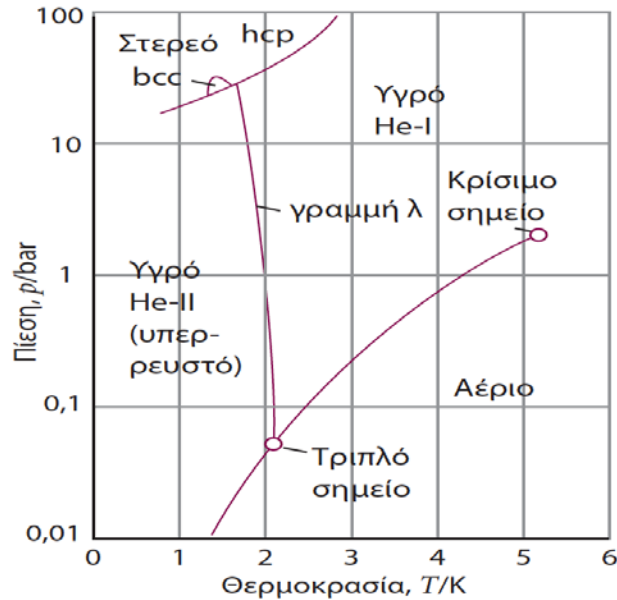
Στην ιδιότητα του νερού, να έχει η υγρή φάση μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με τη στερεή, οφείλεται η διατήρηση της υδρόβιας ζωής κατά τις ψυχρές εποχές, αφού σε αντίθετη περίπτωση τα υδάτινα συστήματα θα πάγωναν από τον πυθμένα προς την επιφάνεια.



Στην ιδιότητα του νερού, να υγροποιείται με αύξηση της πίεσης (κοντά στο σημείο πήξης) οφείλεται ότι μπορούμε να περπατάμε στον πάγο και επίσης ότι κάνουμε πατινάζ.

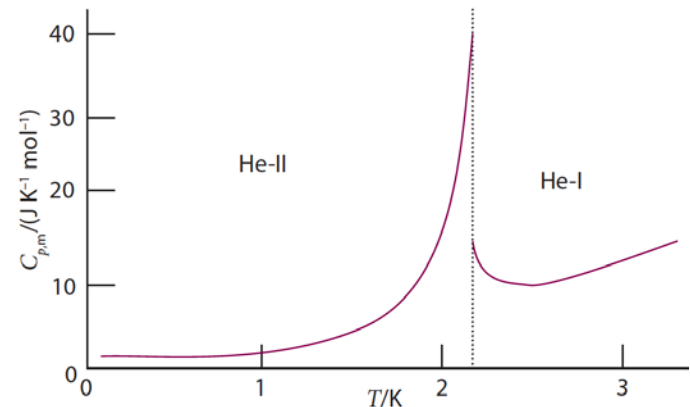
Διαγράμματα φάσεων (5/5)

Διάγραμμα φάσεων για το ήλιο (^4He)



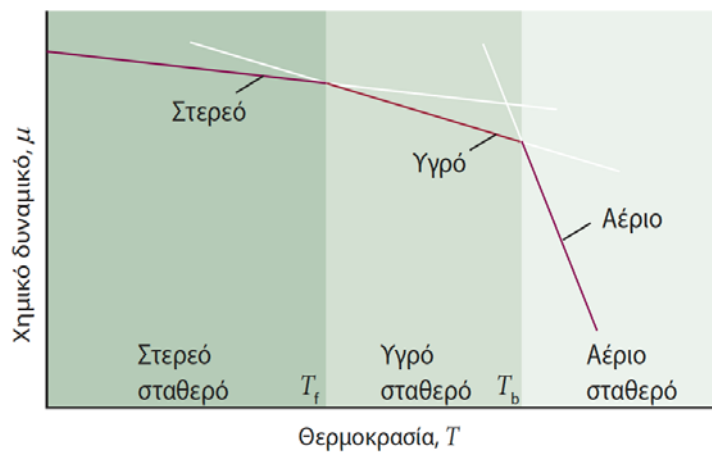
- Η γραμμή λ δείχνει τις συνθήκες υπό τις οποίες οι δύο υγρές φάσεις είναι σε ισορροπία. Το He-II είναι η υπέρρευστη φάση.
- Οι ονομασίες hcp και bcc δηλώνουν διαφορετικές στερεές φάσεις στις οποίες τα άτομα έχουν στοιβαχτεί διαφορετικά: το hcp δηλώνει εξαγωγική πυκνή διάταξη, ενώ το bcc δηλώνει χωροκεντρωμένη κυβική διάταξη.

- Η He-I συμπεριφέρεται ως κανονικό υγρό.
- Η He-II ρέει χωρίς ιξώδες (υπέρρευστο).
- Η οριακή γραμμή υγρού-υγρού ονομάζεται λ λόγω της μορφής της γραφικής παράστασης της θερμοχωρητικότητας του ^4He .



Μεταβολή χημικού δυναμικού με τη θερμοκρασία (5/7)

Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας, μ , μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικής

$$dG = Vdp - SdT$$

Σταθερή p

$$\mu = G_m$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_\mu$$

Σταθερή T

$$\mu = G_m$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$



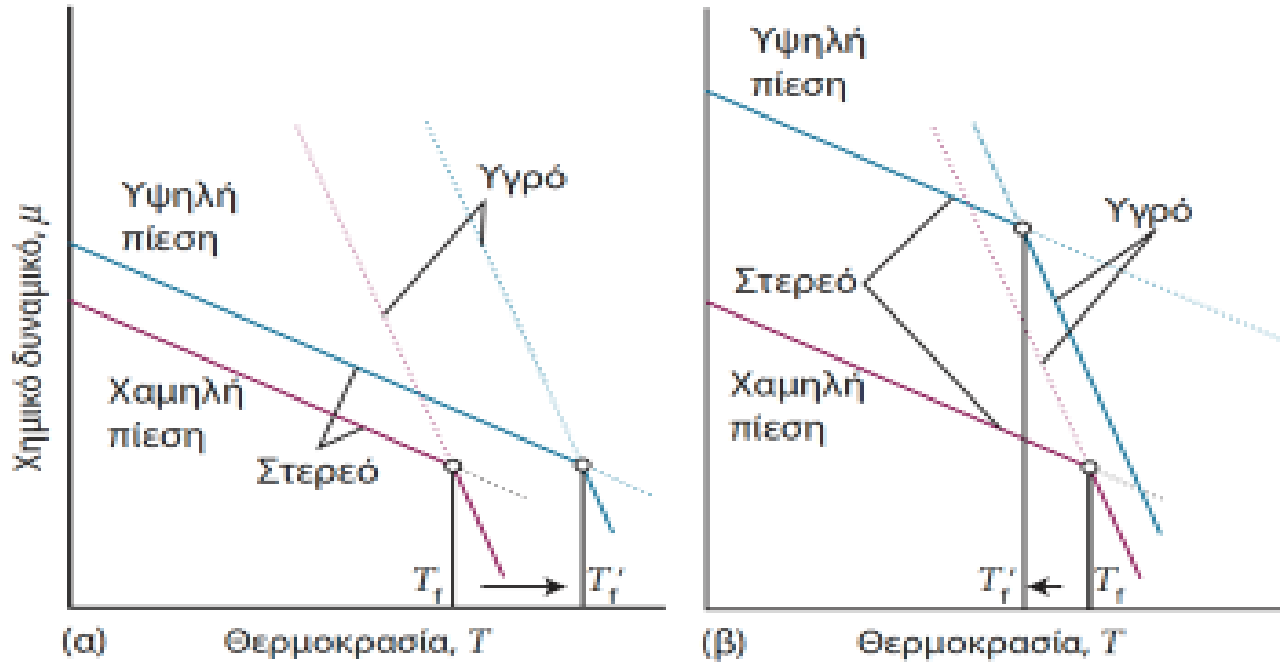
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_\mu$$

- Για όλες τις ουσίες $S_m > 0$, συνεπώς η κλίση της γραφικής παράστασης μ ως προς T είναι πάντα αρνητική.
- Η εντροπία του αερίου (g) είναι μεγαλύτερη από του υγρού (l), και αυτή με τη σειρά της είναι μεγαλύτερη από εκείνη του στερεού (s).
- Ισχύει δηλαδή: $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η κλίση είναι πιο απότομη στην αέρια, έπειτα στην υγρή, και λιγότερο απότομη στα στερεά φάση

Μεταβολή χημικού δυναμικού με τη θερμοκρασία (1/2)

Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας μ αυξάνει με την αύξηση της πίεσης με ρυθμό που καθορίζεται από τον γραμμομοριακό της όγκο.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_\mu$$



α) Όταν $V_m(s) < V_m(l)$, η θερμοκρασία πήξης, T_f , **αυξάνεται** με αύξηση της πίεσης.

β) Όταν $V_m(s) > V_m(l)$, η θερμοκρασία πήξης, T_f , **μειώνεται** με αύξηση της πίεσης. Αυτή είναι η περίπτωση του νερού.

Μεταβολή χημικού δυναμικού με τη θερμοκρασία (2/2)

Παράδειγμα: Υπολογίστε τη μεταβολή στο χημικό δυναμικό του πάγου και του νερού όταν η πίεση αυξάνεται από 1,00 σε 2,00 bar σε 0 °C. Η πυκνότητα του πάγου είναι 0,917 g cm⁻³ και εκείνη του υγρού νερού είναι 0,999 g cm⁻³ υπό αυτές τις συνθήκες.

Λύση

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \rightarrow \Delta\mu = V_m \Delta p \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu = \frac{M\Delta p}{\rho}$$

Από την σχέση της πυκνότητας: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{M}{V_m}$

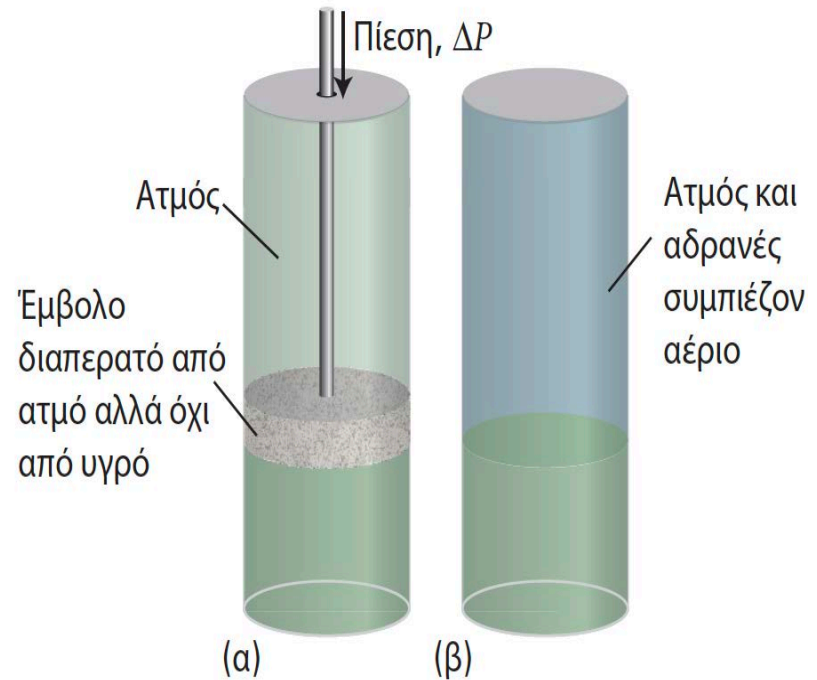
$$\Delta\mu (\text{πάγου}) = \frac{M\Delta p}{\rho} \rightarrow \frac{(1,802 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1})(1,00 \cdot 10^5 \text{ pa})}{(917 \text{ kg m}^{-3})} = +1,97 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu (\text{νερού}) = \frac{M\Delta p}{\rho} \rightarrow \frac{(1,802 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1})(1,00 \cdot 10^5 \text{ pa})}{(999 \text{ kg m}^{-3})} = +1,80 \text{ J mol}^{-1}$$

Τάση ατμών υγρού που υφίσταται πίεση

- Όταν εφαρμόζεται πίεση σε μια συμπυκνωμένη φάση (π.χ. υγρό), **η τάση ατμών αυξάνεται** λόγω της εκδίωξης των μορίων, τα οποία διαφεύγουν ως αέριο.
- Η πίεση ΔP στη συμπυκνωμένη φάση μπορεί να ασκηθεί είτε **μηχανικά**, ή με έκθεση σε **αδρανές αέριο**.
- Αποδεικνύεται πως η ποσοτική σχέση μεταξύ της μερικής τάσης ατμών (p) όταν εφαρμόζεται πίεση ΔP , και της τάσης ατμών του υγρού (p^*), απουσία πρόσθετης πίεσης είναι:

$$p = p^* e^{V_m(l) \Delta P / RT}$$



Προσδιορισμός των οριακών γραμμών αλλαγής φάσεων

- Μπορούμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τις οριακές γραμμές μεταξύ των φάσεων (p, T) για τις οποίες παρατηρείται συνύπαρξη φάσεων, με βάση το γεγονός ότι στην ισορροπία, $\mu(\alpha, p, T) = \mu(\beta, p, T)$.
- Αν οι συνθήκες (p, T) μεταβάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε οι φάσεις να βρίσκονται σε ισορροπία, τότε οι μεταβολές των χημικών δυναμικών είναι επίσης ίσες: $d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$.

Ισχύει ότι:

$$dG = Vdp - SdT$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (\text{Διαιρώντας με } n)$$

Και εφόσον $d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$, τότε:

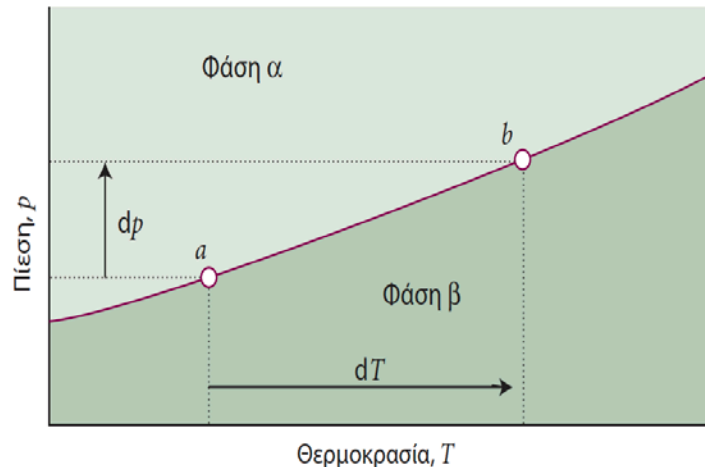
$$\begin{aligned} -S_m(\alpha) dT + V_m(\alpha) dp &= -S_m(\beta) dT + V_m(\beta) dp \rightarrow \\ \{V_m(\beta) - V_m(\alpha)\} dp &= \{S_m(\beta) - S_m(\alpha)\} dT \rightarrow \end{aligned}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S}{\Delta_{\text{trs}} V}$$

**Εξίσωση
Clapeyron**

$$\text{όπου } \Delta_{\text{trs}} S = \{S_m(\beta) - S_m(\alpha)\}$$

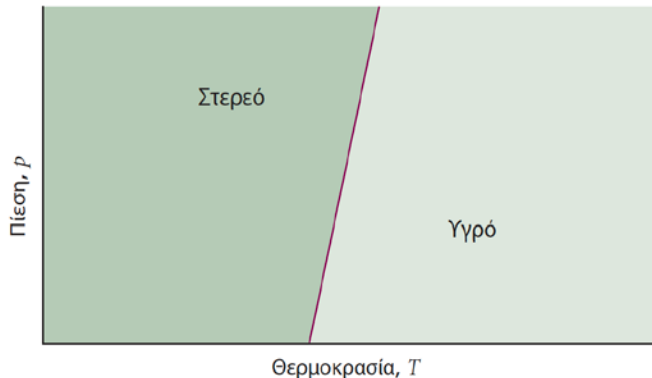
$$\Delta_{\text{trs}} V = \{V_m(\beta) - V_m(\alpha)\}$$



Οριακή γραμμή στερεού-υγρού

- Η τήξη συνοδεύεται από μεταβολή της γραμμομοριακής ενθαλπίας $\Delta_{\text{fus}}H$ σε θερμοκρασία T και συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία μέσω της σχέσης: $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H/T$. Επομένως, η εξίσωση Clapeyron γίνεται:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{T\Delta_{\text{fus}}V}$$



- Όπου $\Delta_{\text{fus}}V$ η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου κατά την τήξη. Επειδή $\Delta_{\text{fus}}H > 0$ (εξαίρεση το ^3He) και $\Delta_{\text{fus}}V > 0$, η κλίση $dp/dT > 0$.
- Θεωρώντας $\Delta_{\text{fus}}H$ και $\Delta_{\text{fus}}V$ σταθερά και (ανεξάρτητα της θερμοκρασίας (T) και της πίεσης (p)), η ολοκλήρωση της εξίσωσης Clapeyron οδηγεί στη σχέση:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T}{T^*}$$

- Μία τυπική οριακή γραμμή στερεού-υγρού έχει απότομη κλίση προς τα πάνω. Η κλίση αυτή συνεπάγεται ότι, καθώς η πίεση αυξάνεται, η θερμοκρασία ανεβαίνει.

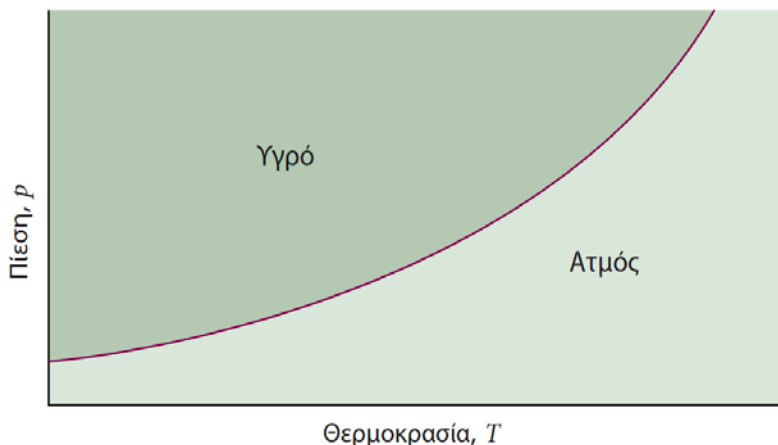
- Όταν η T είναι πολύ κοντά στην T^* , τότε ισχύει:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T^*\Delta_{\text{fus}}V} (T - T^*)$$

Οριακή γραμμή υγρού-ατμού

- Για την γραμμομοριακή εντροπία εξάτμισης ισχύει ότι : $\Delta_{\text{vap}} S = \Delta_{\text{vap}} H / T$. Επομένως, η εξίσωση Clapeyron για την οριακή γραμμή υγρού-ατμού γίνεται:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{T \Delta_{\text{vap}} V}$$



- Επειδή $V_m(g) > V_m(l)$ μπορούμε να γράψουμε $\Delta_{\text{vap}} V \approx V_m(g)$. Επιπλέον, αν το αέριο συμπεριφέρεται τέλεια τότε $V_m(g) = RT/p$. Υιοθετώντας τις δυο αυτές προσεγγίσεις η εξίσωση Clapeyron γίνεται:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R T^2}$$

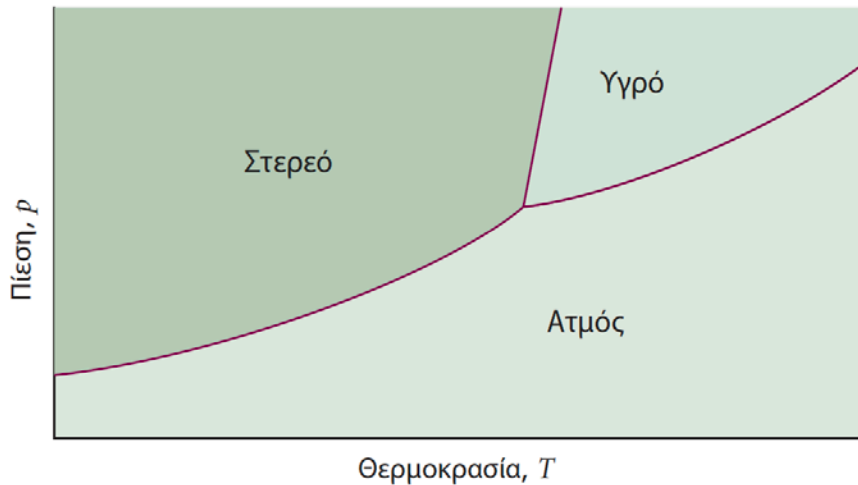
- Αν θεωρήσουμε ότι η ενθαλπία εξάτμισης είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, τότε η ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης οδηγεί:

$$p = p^* + e^{-\chi} \quad \text{με} \quad \chi = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Που αντιστοιχεί στην οριακή γραμμή υγρού-ατμού, και ισχύει για $T < T_c$ (γιατί για μεγαλύτερες θερμοκρασίες δεν υφίσταται υγρό).

Οριακή γραμμή στερεού-ατμού

- Η μόνη διαφορά σε σχέση με την οριακή γραμμή υγρού-ατμού είναι η αντικατάσταση της ενθαλπίας εξάτμισης, $\Delta_{\text{fus}} H$ από την ενθαλπία εξάχνωσης, $\Delta_{\text{sub}} H$. Συνεπώς, ισχύει ότι:



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} S}{T \Delta_{\text{vap}} V}$$

Όμως $\Delta_{\text{sub}} H > \Delta_{\text{fus}} H$, εφόσον $\Delta_{\text{sub}} H = \Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H$, άρα η εξίσωση Clausius-Clapeyron προβλέπει πιο **απότομη κλίση** για την καμπύλη εξάχνωσης από ότι για την καμπύλη εξάτμισης κοντά στο τριπλό σημείο.